Ueber

Telluro-Phenolaether und Dichlortelluroketone.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Ernst Rohrbaech

aus **Königsberg** in Pr.

AGAD.
LEGAT.
BIBL.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben

1900.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0015

Einleitung.

Im Jahre 1782 fand Müller von Reichenstein in siebenbürgischen Golderzen ein eigentümliches von Wismuth und Antimon nach seinen Beobachtungen verschiedenes Element. Nach vielen Versuchen konstatierte im Jahre 1798 Klaproth, dass dieses Element von allen andern verschieden sei und gab demselben den Namen Tellur.

Die anorganischen Verbindungen des Tellurs sind genau von Berzelius uutersucht, während Wöhler, Cahours und Becker sich mit der Erforschung und Darstellung organischer Tellurverbindungen beschäftigten.

Tellur gehört zu den seltenen Elementen. Es findet sich gediegen in geringen Spuren in Siebenbürgen, in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Antimon im Schrifterz: Tellurwismuth Bi_2Te_3, Tellursilber Ag_2Te, Tellurblei PbTe, Tetradymit $2\,Bi_2Te_3 + Bi_2S_3$ etc. und wird aus diesen auf verschiedene Weise gewonnen.

Das Tellur ist in reinem Zustande ein silberweisses, stark glänzendes metallartiges Element, welches sehr leicht und zwar im hexagonalen System kristallisiert. Trotz seines metallischen Aussehens ist das Tellur doch in chemischer Beziehung, z. B. durch die Bildung einer Wasserstoffverbindung,

durch die geringe Leitungsfähigkeit von Wärme und Elektricität ein vollständiges Analogon des Schwefels. Mit Wasserstoff bildet es die Verbindung TeH_2 analog SH_2, ein Gas, das man aus Tellurmagnesium oder Tellurzink mit verdünnter Salzsäure erhält. Mit Sauerstoff sind zwei Oxyde bekannt, ein Tellurdioxyd TeO_2 und ein Tellurtrioxyd TeO_3. Mit den Halogenen vereinigt es sich zu TeX_2 und TeX_4. Das zur Darstellung vieler organischer Tellurverbindungen angewandte Tellurtetrachlorid wird durch Hinzuleiten vollständig trockenen Chlors zu geschmolzenem Tellur bis zur Sättigung als bernsteingelber, krystallisierter Körper gewonnen.

Von den organischen Verbindungen des Tellurs war eine der ersten, die wissenschaftliches Interesse erregten, das Telluräthyl, welches Wöhler[1]) im Jahre 1840 darstellte. Durch Destillation einer concentrierten Auflösung von äthylschwefelsaurem Baryt mit Tellurnatrium erhielt er ein gelbrotes Liquidum, dessen Siedepunkt er bei 100° C. fand, und das sich durch die Analyse als Telluräthyl erwies:

$$Na_2Te+\left(SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\O\end{matrix}\right)_2Ba=Na_2SO_4+BaSO_4+Te\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Mallet[2]) suchte 1851 über die Eigenschaften des Telluräthyls durch genaue Versuche Aufschluss zu geben und kam zu dem Resultat, dass sich dasselbe wie ein organisches Radikal verhält. Nach seinen Versuchen bildet es ein basisches Oxyd $C_4H_5TeO[(C_2H_5)_2TeO]$ und ein entsprechendes Chlorid $C_4H_5TeCl[(C_2H_5)_2TeCl_2]$. Er zeigte, dass sich das Telluräthyl in Salpetersäure zu salpetersaurem Telluroxyd löst und aus dieser Lösung durch Zusatz von

[1]) Annal. 35, 111.
[2]) Annal. 79, 223.

Halogenwasserstoffsäuren die Halogenderivate des Telluräthyls ausfallen. So erhielt er das Telluräthylchlorid und aus diesem mit feuchtem Silberoxyd das Telluräthyloxyd.

Becker[1]) gelangte durch Einwirkung von Telluräthyl auf Jodäthyl zum Triäthyltellurjodid, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 90°—92° C. zeigte.

Nachdem die Existenz des Tellurtetrachlorids als eine atomistische Verbindung eines Atom Tellurs mit vier Atomen Chlor bewiesen war, suchten A. Marquard und A. Michaelis[2]) die vier einwertigen Halogenatome durch vier äquivalente organische Radikale zu ersetzen. Sie fügten tropfenweise eine ätherische Lösung von Tellurtetrachlorid zu einer ebensolchen von Zinkäthyl. Es entstand eine ziemlich heftige Reaktion unter Abscheidung einer öligen Flüssigkeit. Diese lieferte beim Abdestillieren des Äthers eine weisse pulverige Zinkdoppelverbindung, die sich in Natronlauge sowie in verdünnten Säuren vollständig auflöste. Fällte man nun aus der sauren Lösung der Verbindung das Zink mit Natriumcarbonat aus und dampfte das Filtrat zur Trockene, so erhielt man nach dem Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung farblose, bei 174° C. schmelzende Blättchen, die sich durch die Analyse als Triäthyltellurchlorid erwiesen. Durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Tellurtetrachlorid wurden also nur die drei Chloratome des letzteren durch Äthyl ersetzt. Aus dieser Verbindung erhielt man durch feuchtes Silberoxyd stark alkalisch reagierendes Triäthyltellurhydroxyd, das beim Verdunsten als weisse zerfliessliche Masse zurückblieb.

[1]) Annal. 180, 202.
[2]) Ber. XXI, 2042.

Um festzustellen, ob nicht etwa in anderer Weise ein Tellurtetraäthyl dargestellt werden könne, wurde von A. Marquard und A. Michaelis die Einwirkung von überschüssigem Zinkäthyl auf reines Tellurtriäthylchlorid studiert. In der Kälte löste sich das Tellurtriäthylchlorid in dem Zinkäthyl einfach auf, ohne darauf einzuwirken. Erhitzte man die Lösung etwa 24 Stunden auf 100°—110° C. im zugeschmolzenen Rohr, so zeigte sich beim Öffnen des Rohres starker Druck, und es entwich ein brennbares Gas, wahrscheinlich Butan. Wurde der Röhreninhalt zur Zerstörung des überschüssigen Zinkäthyls in Wasser eingetragen, so hinterblieb nach dem Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben ein rötlich gelbes Öl vom Siedepunkt 140° C., das sich als Tellurdiäthyl $Te\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$ durch die Elementaranalyse erwies. Ebenso geht auch Tellurtriäthyljodid beim Erhitzen mit überschüssigem Zinkäthyl in Tellurdiäthyl über.

Wöhler und Heeren[1]) hatten aus Tellurkalium und äthylschwefelsaurem Kalium auch ein Tellurdiäthyl erhalten, das aber nach ihren Beobachtungen viel niedriger (98° C.) siedete und sich als eine Mischung von reinem bei 137°—140° C. übergehenden Tellurdiäthyl und einer dunkelroten, höher siedenden Verbindung, wahrscheinlich dem von Mallet[2]) dargestellten Äthylbitelluret $(C_2H_5)_2Te_2$ erwies.

Eine dem Tellurdiäthyl analoge Verbindung des Tellurs mit einem organischen Radikal der aromatischen Reihe ist das von Krafft und R. E. Lyons[3]) dargestellte Tellurphenyl $Te(C_6H_5)_2$.

---

[1]) Jahrb. d. Chem. 1861, S. 565.
[2]) Annal. 79, 223.
[3]) Ber. XXVII, 1768.

Die theoretisch ja so einfache Umsetzung von $(C_6H_5)_2Hg$ mit $TeCl_2$ in $HgCl_2$ und $Te(C_6H_5)_2$ gelang ihnen nicht, vielmehr fand die Umsetzung in folgender Weise statt:

$$(C_6H_5)_2Hg+Te_2=HgTe+Te\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Sie erhielten auf diese Weise ein helles Öl, das im Vakuum unter 10 mm Druck bei 182°—183° C. überging. Diese Verbindung addiert in ätherischer Lösung Brom und geht in die Verbindung $Br_2Te(C_6H_5)_2$, eine citronengelbe, bei 202,5°—203,5° C. schmelzende Masse, über.

Die beiden Bromatome wurden durch vorsichtige Erwärmung mit 5% Natronlauge durch Sauerstoff ersetzt und dadurch Phenyltelluroxyd $Te\begin{matrix}O\\(C_6H_5)_2\end{matrix}$ gewonnen. Nach den Versuchen von Fr. Krafft und R. E. Lyons versuchte F. Zeiser[1]) die Darstellung von o- und p-Ditolyltellurid. Die Umsetzung erfolgte genau nach derselben Weise:

$$(C_6H_4CH_3)_2Hg+2Te=Te(C_6H_4CH_3)_2+HgTe.$$

Zeiser erhielt auf diese Weise ein Diorthotolyltellurid, kleine fast weisse Täfelchen vom Schmelzpunkt 37°—38° C., und ein Diparatolyltellurid, weisse Kryställchen, die bei 63°—64° C. schmolzen. Das Diorthotolyltelluridbromid und das Diparatolyltelluridbromid wurden in ähnlicher Weise wie das Diphenyltelluridbromid durch Auflösen der beschriebenen Verbindungen in Äther und Zusatz der berechneten Menge Brom dargestellt. Es sind gelbe Kryställchen, die bei 182° resp. 201° C. schmelzen.

In neuester Zeit wurde von Rust eine Reihe sehr interessanter organischer Tellurverbindungen

[1]) Ber. XXVIII, II, 1670.

erhalten. Derselbe ging zur Darstellung derselben von dem Tellurtetrachlorid aus. Lässt man auf letzteres Phenoläther oder Ketone, die eine dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe enthalten, einwirken, so erhält man unter Austritt von Salzsäure Verbindungen von dem Typus $Te\overset{=R_2}{-Cl_2}$.

Auf diese Weise erhielt er:

Dichlortelluroanisol $Te\diagup\!\!\diagdown\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4OCH_3)_2\end{matrix}$,

Dichlortellurophenetol $Te\diagup\!\!\diagdown\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4OC_2H_5)_2\end{matrix}$,

Dichlortelluroacetophenon $Te\diagup\!\!\diagdown\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_5COCH_2)_2\end{matrix}$ etc.

Bei allen diesen Verbindungen tritt ein Molekül des Tetrachlorids mit zwei Molekülen des Phenoläthers oder Ketons in Reaktion. Aus den Dichlortellurophenoläthern kann man mit Hülfe verdünnter Natronlauge eine Dihydroxyl-Verbindung darstellen, so z. B. aus Dichlortelluroanisol das Dihydroxyltelluroanisol $Te\diagup\!\!\diagdown\begin{matrix}(OH)_2\\(C_6H_4OCH_3)_2\end{matrix}$.

Aus diesen Dihydroxyl-Verbindungen erhält man durch Auflösen in warmer Bromwasserstoffsäure oder verdünnter Salpetersäure die entsprechenden Dibrom- resp. Dinitrat-Verbindungen, so z. B. aus Dihydroxyltelluroanisol das Dibromtelluroanisol und das Telluroanisoldinitrat. Es sind dies meistens gelbe oder weisse Krystallnädelchen von ziemlich hohem Schmelzpunkte.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis suchte ich nun aufzuklären, ob und unter welchen Versuchsbedingungen es möglich wäre, aus den Dichlortellurophenoläthern und den Dichlortelluroketonen das Halogen zu eliminieren und

hierdurch die dem Tellurphenyl und Telluräthyl analogen Verbindungen der Phenoläther und Ketone darzustellen. Es gelang in der That, durch Erhitzen der Dichlortellurophenoläther mit Zinkstaub in Benzollösung derartige Verbindungen zu erhalten, während dies bei den Ketonen nicht möglich war. Durch Addition von Chlor und Brom zu diesen reducierten Verbindungen konnte ich wiederum die Dihalogentellurphenoläther zurückgewinnen. Im Anschluss daran studierte ich die Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Thiophenol und Thiophenetol, wie auch die Einführung des Schwefels in die Verbindungen des Tellurs mit den Phenoläthern. Mit der Aufklärung der Constitution des Dichlortellurophenetols beendete ich den ersten Abschnitt der Arbeit. In dem zweiten Teil erweiterte ich nach einem vergeblichen Reduktionsversuch des Dichlortelluroacetophenons die Reihe der von Rust begonnenen Dichlortelluroketone und schloss meine Untersuchungen mit der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Diketone und Ketosäuren ab.

Ich gestatte mir, in folgenden Ausführungen die Ergebnisse meiner Untersuchungen wiederzugeben.

Experimenteller Teil.

Bei allen meinen Versuchen ging ich vom Tellurtetrachlorid aus, das, wie noch unten ausführlicher gezeigt wird, durch die Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Tellur entsteht.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. Michaelis wurde mir aus dem chemischen Universitätslaboratorium ein ungefähr 70 % reines Tellur enthaltendes Rohprodukt zur Verfügung gestellt. Ich versuchte, dasselbe nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade und Trocknen im Trockenschrank sofort auf Tellurtetrachlorid zu verarbeiten. Hierbei aber stiess ich auf Schwierigkeiten, da die Masse auch nach längerer Zeit noch nicht flüssig geworden war, und ein Abdestillieren des etwa gebildeten Tellurtetrachlorids nicht gelang. Es war deshalb notwendig, das rohe Tellur erst einer Reinigung zu unterwerfen. Zu diesem Zweck löste ich es in concentrierter Salpetersäure und verdampfte die Flüssigkeit auf dem constanten Wasserbade zur Trockene. Der zweimal mit Wasser übergossene und wiederum zur Trockene verdampfte Rückstand ist tellurige Säure, die in weissen bröckligen Massen den Grund der Schale bedeckt. Diese tellurige Säure wird in verdünnter Salzsäure gelöst und dann nach der Filtration der Flüssigkeit durch schweflige

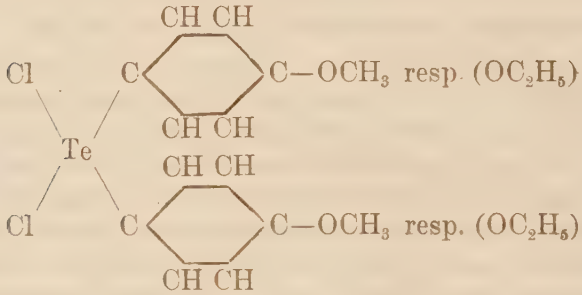
Säure das Tellur als leichtes schwarzes Pulver gefällt. Letzteres wird auf einem Absaugetrichter wiederholt mit Wasser gewaschen, bis die abfliessende Flüssigkeit keine Reaktion mehr auf Lakmuspapier zeigt, und dann vorerst auf dem Wasserbade darauf in einem auf 110° C. erwärmten Trockenschrank getrocknet. So erhielt ich ein Tellur, auf das Chlor in kurzer Zeit einwirkte, und bei dessen Anwendung ich fast durchweg ein tadelloses, für meine Versuche ausgezeichnet brauchbares Tetrachlorid erhielt.

Zur Darstellung des letzteren verfuhr ich nach den von Michaelis gemachten, von Rust erprobten und gut befundenen Vorschlägen, indem ich Kölbchen mit weitem Kondensationsrohr, wie man sie zur Destillation im indifferenten Gasstrome gebraucht, anwandte. Das Condensationsrohr des ersten dieser Kölbchen passte genau in das des zweiten, so dass das Tellurtetrachlorid aus dem ersten im Chlorstrome in das zweite destilliert werden konnte. Aus diesem kann es dann im Kohlensäurestrom, da es sich an feuchter Luft sofort oder doch nach sehr kurzer Zeit zersetzt, in ein drittes destilliert werden. Das Tellur, dem ich nach dem Vorschlage von Julius Thomsen[1]) eine geringe Menge Schwefel zugesetzt hatte, geht bei der Chlorierung zuerst in ein Dichlorid über. Dieses ist dunkelbraun und besitzt einen dunkelroten Dampf. Nach einiger Zeit findet unter steter Erhitzung des Kölbchens mit kleiner Flamme eine beträchtliche Volumvergrösserung der Masse statt. Letztere wird bernsteingelb und besitzt ebensolchen Dampf. Die nach dem Erkalten kristallinisch werdende Substanz ist durch anhaftendes Chlor gelb gefärbt. Destilliert man dieses Produkt im Kohlensäurestrom in ein anderes

[1]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen B. II, 318.

Kölbchen, so erhält man rein weisses, in Äther, Benzol, Chloroform lösliches Tellurtetrachlorid.

Durch Einwirkung zweier Moleküle Anisol resp. Phenetol auf ein Molekül Tellurtetrachlorid hatte Rust einen gelben pulvrigen Körper erhalten, der sich bei der Analyse als Dichlortelluroanisol resp. Dichlortellurophenetol erwies. Die Constitution dieser Verbindung war folgende:



Die Reaktion trat beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade unter Salzsäuregasentwicklung ein:

$$Te\begin{matrix}-Cl\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{matrix} + 2C_6H_5OCH_3 = Te\begin{matrix}=Cl_2\\=(C_6H_4OCH_3)_2\end{matrix} + 2HCl.$$

Der Eintritt einer Valenz des Tellurs statt eines Wasserstoffatoms erfolgt, wie später genau bewiesen werden wird, in die Parastellung zur Methoxyl- resp. Äthoxylgruppe.

Schon früher hatte Kunckell durch Einwirkung des Tetrachlorids des derselben Gruppe des periodischen Systems angehörenden Selens auf Phenoläther analoge Verbindungen dargestellt. Er hatte aber ausser den Dichlorseleno-Verbindungen noch chlorfreie, sich von dem zweiwertigen Selen ableitende Verbindungen erhalten. Zu diesen zweiwertigen Verbindungen gelangte er durch Einwirkung von

Selenylchlorid auf Phenoläther. Bei dieser Reaktion bildete sich jedoch in weit grösserer Menge die Dichlorselenoverbindung, so dass man die Selenoverbindung eigentlich nur als ein Nebenprodukt der ersteren bezeichnen kann. Eine grössere Ausbeute dieser zweiten chlorfreien Verbindung erzielte er durch die Einwirkung gleicher Moleküle $SeOCl_2$ auf Phenoläther in ätherischer Lösung. Er gelangte auf diese Weise zum Selenoanisol $(CH_3OC_6H_4)_2Se$, weissen, niedrig schmelzenden Krystallnadeln, die unter Addition von einem Molekül Brom oder Jod in Dibromseleno- resp. Dijodselenoverbindungen übergingen. Es war demnach in diesen Verbindungen das zweiwertige Selen durch Addition von einem Molekül Brom resp. Jod wieder in die Vierwertigkeit übergegangen.

Rust hatte das Dichlortelluroanisol, von dem ich bei meinen Reduktionsversuchen ausging, durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol erhalten. Er gab in einem Erlemeyer-Kölbchen zwei Moleküle Anisol zu einem Molekül Tetrachlorid und erhitzte nach vollständiger Lösung die Flüssigkeit auf dem Dampfbade. Hierbei entwickelte sich sehr stark Salzsäuregas. Nach dem Abkühlen erstarrte die ganze Masse zu einem gelben Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisieren aus wasserfreiem Äther ein lockeres hochgelbes Pulver ergab. Dieses hat den Schmelzpunkt 190° C.

Er hatte bei der eben angegebenen Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol, wie auch auf Phenetol immer nur die Chlorverbindung, niemals eine reine Telluroverbindung erhalten. Ich versuchte daher eine solche Verbindung durch Reduktion zu gewinnen.

Telluroanisol.

$$Te\begin{matrix}-C_6H_4OCH_3\\-C_6H_4OCH_3\end{matrix}$$

Die Reduktion des Dichlortelluroanisols zum Telluroanisol bereitete zunächst erhebliche Schwierigkeiten, da einerseits das für diese Zwecke passendste Reduktionsmittel, andererseits aber auch das für die Ausführung dieses Versuches geeignetste Lösungsmittel gefunden werden musste. Ich stellte also eine grosse Anzahl Versuche an, indem ich die Dichlortelluro-Verbindung teils in ätherischer, teils in Benzollösung mit metallischem Natrium, Zinnchlorür, Zinkstaub behandelte, bei einer anderen Versuchsreihe aber den in Natronlauge oder verdünnter Salzsäure aufgelösten Körper einer durch metallisches Zink entstandenen Wasserstoffentwickelung aussetzte.

Bei der grösseren Anzahl von Versuchen war die Reduktion eine zu energische und endete mit der vollständigen Zerstörung des Moleküls unter Abscheidung von metallischem Tellur. Bei anderen wiederum trat keine Veränderung ein, und erst durch Erwärmen begann die Reaktion, die aber auch dann in diesem Falle mit dem vollständigen Zerfall der Verbindung und dem Ausscheiden elementaren Tellurs ihren Abschluss fand. Einen etwas anderen Verlauf nahm die Behandlung des in Benzol gelösten Dichlortelluroanisols mit Zinkstaub. Fügt man zu der Benzollösung der Chlortelluroverbindung Zinkstaub und erhitzt die Lösung einige Zeit, so nimmt sie eine weinrote Farbe an. Diese rot gewordene Flüssigkeit filtrierte ich nach einiger Zeit von dem Zinkstaub ab und liess auf einem weiten Uhrglase das Benzol verdunsten. Es blieb ein dickes rotes Öl zurück, das auch nach längerer Zeit nicht erstarrte, an einem Platindraht die blaue Flammen-

färbung des Tellurs zeigte, nicht aber einem Kupferdraht die charakteristische Grünfärbung des Chlors erteilte. Es war somit mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass dieses rote Öl eine halogenfreie Tellurverbindung sei. Es wurde daher der Versuch in erweitertem Massstabe wiederholt. 10 g der Dichlortelluroanisolverbindung wurden in Benzol gelöst und dann ungefähr 5 g Zinkstaub zugesetzt. Diese Mischung erhitzte ich ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade, filtrierte die Benzollösung von dem Zinkstaub ab und verdampfte das Benzol. Es resultierte wiederum ein dunkelrotes Öl, das auch auf Eis nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Einige Male trat bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen nicht die geringste Reaktion und keine Rotfärbung der Benzollösung ein. Nach zahlreichen teils vollständig negativ verlaufenden, teils nicht den gewünschten Erfolg habenden Versuchen gelang es mir, meinem Ziele etwas näher zu kommen. Zwei Momente sind es besonders, die man bei diesen Reduktionsversuchen streng beobachten muss und deren genaue Beachtung nur die Darstellung chlorfreier Telluroverbindungen ermöglicht. Wesentlich nämlich trägt die Dauer der Erwärmung der Dichlortelluroanisol-Lösung mit dem Zinkstaub zu dem Gelingen bei. Man darf das Erhitzen auf dem Wasserbade nicht vor Ablauf von 4 Stunden beenden, da man sonst sehr schlechte Ausbeuten erhält. Vollständig missglückt die Reduktion, wenn man die Dichlortelluroverbindung in Benzol löst, Zinkstaub hinzufügt und dann erst erhitzt. In diesem Falle trat nicht die geringste Reaktion ein, die Farbe des Benzols blieb unverändert und auch nach vierstündigem Kochen konnte keine halogenfreie Verbindung erhalten werden. Nur wenn man den Zinkstaub der heissen Benzollösung zusetzt und

dann das Gemisch noch vier Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, kann man mit Sicherheit auf Erfolg rechnen. Bei der genauen Befolgung dieser Vorschrift erhielt ich zwar auch nur ein dunkelrotes Öl, das sich aber im Verlauf einiger Stunden in eine dunkelrote krystallinische Masse verwandelte.

Diese dunkelroten Krystallnadeln, die deutliche Flammenreaktion des Tellurs, nicht aber eine solche des Chlors zeigten, lösten sich sehr leicht in Benzol, Äther und Chloroform. Dieser leichten Löslichkeit wegen war es aber schwer, die roten bröckligen Massen durch Krystallisation zu reinigen. Bei dem geringsten Zusatz der eben genannten Lösungsmittel zerflossen die Krystalle, und eine feste Masse bildete sich erst, wenn auf dem Uhrglase Benzol, Äther oder Chloroform vollständig verdunstet war. Auf diese Weise konnte man daher unmöglich analysenreine Krystalle erhalten. Bessere Dienste leistete Petroläther, der zwar auch die Krystalle ungemein leicht aufnahm, bei vorsichtigem Abdampfen aber leichte rote Plättchen ausfallen liess. Zweimal aus Petroläther umkrystallisiert, zeigte die Verbindung folgende Zusammensetzung:

Analyse:

0,2265 g Substanz gaben 0,3987 g Kohlensäure und 0,0740 g Wasser, entsprechend 48,004 % Kohlenstoff und 3,62 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C=49,55 %	48,004 %
H= 4,13 %	3,62 %.

Diese Zahlen ergaben, dass ein noch nicht ganz reines Telluroanisol vorlag.

Zur weiteren Reinigung war daher die Anwendung eines anderen Lösungsmittels notwendig und zwar

eines solchen, in dem sich die rohen Krystalle weniger gut lösten und dadurch durch Krystallisation in reinerer Form isoliert werden konnten. Dieses Lösungsmittel fand sich in stark verdünntem Alkohol. Behandelt man die rohen Krystalle mit heissem Alkohol, so lösen sie sich in demselben mit rötlicher Farbe auf. Nun setzt man vorsichtig so lange Wasser zu, bis die anfangs eintretende milchige Trübung nicht mehr ganz verschwindet. Dann erhitzt man vorsichtig unter Zusatz weniger Tropfen Alkohol bis zur völligen Klarheit der Lösung und filtriert dieselbe schnell in ein Becherglas, das dann mit einer Glasplatte bedeckt wird. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von schönen glänzenden, rotbraunen Krystallen, die bald die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Nach einiger Zeit filtriert man die Kryställchen von dem Lösungsmittel ab und lässt die ablaufende Mutterlauge behufs erneuter Ausscheidung von Krystallen stehen. Die mit wenig Alkohol gewaschenen, auf einem Thonteller getrockneten Plättchen werden noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Sie sind seidenglänzend, von rötlich brauner Farbe und sehr leicht.

Die im Exsikkator sorgfältig getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterworfen. Die Tellurbestimmung wurde im wesentlichen nach dem von Heinrich Rose angegebenen, auch von Rust angewandten Verfahren ausgeführt. Beim Fällen des Tellurs muss man die wässrige Auflösung der schwefligen Säure allmählich zusetzen und längere Zeit erwärmen, da die Tellurabscheidung meistens erst nach längerem Kochen eintritt. Den Tellurniederschlag trocknet man am besten auf dem Wasserbade. Zu langsames Trocknen muss vermieden werden, da dieses auch die Oxydation erleichtert.

Analyse:

0,1294 g Substanz lieferten bei der Fällung mit wässriger schwefliger Säure 0,0473 g elementares Tellur, entsprechend 36,55 % Tellur.

Bei der Verbrennung lieferten

I. 0,2636 g Substanz 0,4754 g Kohlensäure und 0,1010 g Wasser, entsprechend 49,16 % Kohlenstoff und 4,24 % Wasserstoff.

II. 0,3928 g Substanz lieferten 0,7096 g Kohlensäure und 0,1468 g Wasser, entsprechend 49,26 % Kohlenstoff und 4,15 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Te=36,87 %	36,55 %	—
C=49,55 %	49,16 %	49,26 %
H= 4,13 %	4,24 %	4,15 %.

Telluroanisol bildet leichte rotbraune Krystalle, die bei 50° C. schmelzen. In absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther lösen sie sich leicht, schwerer in Alkohol. Von Säuren und Alkalien werden sie nicht aufgenommen. Wasser wirkt weder lösend noch sonst umsetzend auf sie ein. —

Tellurophenetol.

$$Te\begin{cases} C_6H_4OC_2H_5 \\ C_6H_4OC_2H_5. \end{cases}$$

10 g Dichlortellurophenetol löste ich in heissem Benzol. Zu dieser Lösung fügte ich ungefähr 5 g Zinkstaub und kochte das Gemisch vier Stunden lang auf dem Wasserbade. Die Lösung färbte sich rot, ein Zeichen, dass die Reaktion eingetreten war. Die heisse Benzollösung wurde von dem Zinkpulver abfiltriert und die Flüssigkeit zum Verdunsten bei Seite gestellt. Es resultierte ein braunrotes Öl, das

auf Eis gestellt, schon nach kurzer Zeit zu einer festen braunroten Krystallmasse erstarrte. Die einzelnen Krystallnadeln waren strahlig büschelig angeordnet. Die ganze Masse war fester und härter als die des Telluroanisols und auch quantitativ wurde ein wesentlich besseres Resultat erzielt. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten braungelben Nädelchen wurden auf Thonplatten getrocknet und der Analyse unterworfen.

Analyse:

Bei der Fällung mit schwefliger Säure lieferten 0,1321 g Substanz 0,0445 g freies Tellur, entsprechend 33,68 %.

Bei der Verbrennung lieferten

I. 0,1990 g Substanz 0,3802 g Kohlensäure und 0,0946 g Wasser, entsprechend 52,06 % Kohlenstoff und 5,2 % Wasserstoff.

II. 0,2351 g Substanz lieferten 0,4477 g Kohlensäure und 0,1055 g Wasser, entsprechend 51,88 % Kohlenstoff und 4,97 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Te=34,06 %	33,68 %	—
C=52,31 %	52,06 %	51,88 %
H= 4,90 %	5,27 %	4,97 %.

Das durch die Analyse bestätigte Tellurophenetol krystallisiert in Form gelber Plättchen, die bei 64° C. schmelzen. Diese lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Von Säuren, Alkalien und Wasser werden sie nicht aufgenommen.

Derivate des Telluroanisols und des Tellurophenetols.

Telluroanisol und Tellurophenetol sind, wie schon vorher erwähnt, Derivate des zweiwertigen

Tellurs, indem je zwei einwertige Anisyl- resp. Phenetylradikale sich mit dem zweiwertigen Tellur zu beständigen Verbindungen vereinigt haben. Da wir nun aber schon eine Reihe von Verbindungen des vierwertigen Tellurs kennen gelernt haben, in denen ein Atom Tellur mit je zwei Atomen eines Phenoläthers und zwei Atomen Halogen zu einem Molekül zusammen getreten sind, so konnte man als sicher annehmen, dass die zweiwertigen Verbindungen durch Addition leicht in gesättigte übergehen könnten, eine Annahme, die auch durch den Versuch vollständig bestätigt wurde. Daneben waren auch diese Versuche für den Identitätsnachweis der Telluroverbindungen von grosser Wichtigkeit, da durch Anlagerung von Chlor und Brom diese Verbindungen leicht in schon vorher bekannte überführt werden konnten.

Dichlortellurophenetol.

$$Te\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4OC_2H_5)_2\end{matrix}.$$

5 g Tellurophenetol wurden in 50 g Benzol gelöst. In diese Lösung wurde vorsichtig vollständig trockenes Chlorgas geleitet in der Weise, dass nur vereinzelte Blasen des Gases die Benzollösung durchstrichen. Sobald nun die ursprünglich rote Lösung gelb geworden ist, entfernt man den Chlorapparat und lässt das Benzol im evakuierten Exsikkator durch Absaugen an der Saugpumpe verdunsten. Es scheiden sich hochgelbe Kryställchen aus, die, aus wenig Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 183° bis 184° C. haben.

Bei der Analyse ergaben 0,1246 g Substanz 0,0802 g Chlorsilber oder 0,0198 g Chlor, entsprechend 15,90 % Chlor. Es ist demnach diese Verbindung

mit dem von Rust durch Einwirkung von Telluretrachlorid auf Phenetol erhaltenen Dichlortellurophenetol identisch.

Berechnet:	Gefunden:
Cl=16,21 %	15,90 %.

Ein Molekül Chlor hat sich einfach einem Molekül Tellurophenetol angelagert:

$$Te\begin{matrix}C_6H_4OC_2H_5\\C_6H_4OC_2H_5\end{matrix}+Cl_2=Te\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4OC_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Dibromtellurophenetol.

$$Te\begin{matrix}Br_2\\(C_6H_4OC_2H_5)_2\end{matrix}.$$

In ähnlicher Weise wie die Chlorverbindung wurde auch die Bromverbindung dargestellt. 5 g Tellurophenetol wurden in 50 g Benzol gelöst. Eine schwache, durch Auflösung von wenig Brom in Benzol erhaltene Bromlösung wurde aus einem Tropftrichter langsam, unter Umschütteln, der Tellurophenetollösung zugesetzt, bis die vorerst rote Farbe in eine hellgelbe übergegangen war. Es ist notwendig, bei dem Zusatz der verdünnten Bromlösung äusserst vorsichtig zu sein, da zu leicht auch schon bei einem geringen Überschuss von Brom eine Zerstörung des Moleküls eintritt. Die hellgelbe Flüssigkeit lässt man im Exsikkator einige Zeit stehen. Bald scheiden sich kleine goldgelbe Kryställchen aus, die auf Thonplatten getrocknet und aus wasserfreiem Äther umkrystallisiert werden. Die kleinen Krystallnädelchen schmelzen bei 181° C. und sind mit den von Rust durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dihydroxyltellurophenetol erhaltenen identisch.

Bei der Analyse ergaben 0,1843 g Substanz 0,1296 g Bromsilber, entsprechend 29,89 % Brom.

Berechnet:	Gefunden:
Br=30,36 %	29,89 %.

Es hatte sich also auch in diesem Falle ein Molekül Brom einfach an das Tellurophenetol angelagert. In ganz gleicher Weise gelangt man zu dem Dibromtelluroanisol.

Dibromtelluroanisol.

$$Te\begin{matrix}Br_2\\(C_6H_4OCH_3)_2\end{matrix}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung, die Rust gleichfalls durch Auflösen von Dihydroxyltelluroanisol in warmer Bromwasserstoffsäure erhalten hatte, löste ich circa 5 g Telluroanisol in Benzol und liess vorsichtig tropfenweise stark mit Benzol verdünntes Brom zufliessen. Sobald die Farbe der vorerst dunkelroten Lösung in gelb umgeschlagen war, unterbrach ich den Zusatz von Brom, sog das überschüssige Benzol im Exsikkator ab und liess die Flüssigkeit über Natronkalk längere Zeit stehen. Es schieden sich kleine hochgelbe Nädelchen ab, die, auf Thonplatten getrocknet, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 181,5° C. schmolzen.

Bei der Analyse ergaben 0,1734 g Substanz 0,1296 g Bromsilber, entsprechend 31,77 % Brom.

Berechnet:	Gefunden:
Br=32,06 %	31,77 %.

Es war also diese Verbindung mit der von Rust dargestellten identisch und durch einfache Anlagerung eines Moleküls Brom an Telluroanisol entstanden:

$$Te\begin{matrix}C_6H_4OCH_3\\C_6H_4OCH_3\end{matrix}+Br_2=T\begin{matrix}=Br_2\\=(C_6H_4OCH_3)_2\end{matrix}.$$

Telluroanisoldinitrat.

$$Te\begin{matrix}(NO_3)_2\\(C_6H_4OCH_3)_2\end{matrix}.$$

Behandelt man ein Element oder eine organische Verbindung mit einem Überschuss von Salpetersäure, so können dieselben in Oxyde übergeführt werden, auf die dann, wenn sie basischer Natur sind, weiter Salpetersäure unter Bildung von Nitraten einwirkt. Es lag daher die Wahrscheinlichkeit nahe, die von Rust durch Auflösen von Dihydroxyltelluroanisol in verdünnter Salpetersäure erhaltene Verbindung $Te{=}(NO_3)_2{=}(C_6H_4OCH_3)_2$ auch durch Oxydation des Telluroanisols mit verdünnter Salpetersäure darstellen zu können. 5 g Telluroanisol wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen mit circa 20 g verdünnter Salpetersäure übergossen und während einiger Stunden mit kleiner Flamme erhitzt. Das Telluroanisol, dessen Schmelzpunkt wesentlich niedriger als der Siedepunkt der verdünnten Salpetersäure liegt, schmilzt bald und verwandelt sich in dunkelrote, ölige Tropfen, die in der Flüssigkeit suspendiert bleiben. Nach und nach verschwinden die roten Öltröpfchen, bis sie nach einiger Zeit fast vollständig von der Salpetersäure aufgenommen sind. Die nun filtrierte Lösung concentriert man durch Eindampfen und saugt den Rest der Flüssigkeit im Exsikkator ab. Es hinterbleibt eine graugelbe Masse, die, auf Thonplatten getrocknet, sich leicht in Äther und Alkohol, aber auch in Wasser löst. Aus letzterem umkrystallisiert, erhält man farblose Krystalle, die den Schmelzpunkt 126° C. zeigen.

Analyse:

0,1581 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat im Kohlensäurestrom bei 14° C. und

764 mm Barometerstand 8,4 ccm Stickstoff, entsprechend 6,28 % Stickstoff, während die Berechnung 6,04 % ergab.

Berechnet:	Gefunden:
N=6,04 %	6,28 %.

Es war somit bewiesen, dass diese Verbindung identisch mit der von Rust dargestellten sei.

Tellurophenetoldinitrat.

$$Te\begin{matrix}/(NO_3)_2\\ \backslash(C_6H_4OC_2H_5)_2.\end{matrix}$$

Diese Verbindung wurde vollständig analog der vorher beschriebenen dargestellt.

5 g Tellurophenetol wurden mit circa 20 g verdünnter Salpetersäure mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Aus der filtrierten Lösung erhielt man nach dem Verdampfen eine gelblich weisse Masse, die sowohl in Alkohol und Äther, wie auch in Wasser leicht löslich war. Die aus heissem Wasser umkrystallisierten farblosen Nadeln haben die Neigung, an der Luft bald gelb zu werden. Es ist dieser Übergang in die gelbe Farbe vielleicht auf die Bildung eines basischen Nitrates zurückzuführen. Der Schmelzpunkt der farblosen Nädelchen wurde bei 119 ° C. gefunden.

Analyse:

0,1438 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat im Kohlensäurestrom bei 14 ° C. und 763 mm Barometerstand 6,8 ccm Stickstoff, entsprechend 5,58 % Stickstoff, während die Berechnung 5,70 % ergab.

Berechnet:	Gefunden:
N=5,70 %	5,58 %.

Darstellung einiger Schwefelverbindungen der Tellurophenoläther.

Einwirkung von Schwefel auf Tellurophenoläther.

Denkt man sich die beiden Chloratome des Dichlortelluroanisols durch ein zweiwertiges Atom Schwefel ersetzt, so erhält man die Verbindung $Te{=}S{-}(C_6H_4OCH_3)_2$, die möglicherweise durch direkte Vereinigung von Telluroanisol und Schwefel entstehen könnte.

Meine nächsten Versuche bezweckten nun, nachzuweisen, ob und auf welche Weise eine solche Addition erfolgt. Zu diesem Zweck wurden Tellurophenetol und Schwefel genau in berechneter Menge in Schwefelkohlenstoff gelöst und drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Dampfbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine dunkelbraune Masse, die sich in Alkohol teilweise auflöste. Aus dieser Lösung schieden sich gelbe glänzende Krystalle aus, die bei 64° C. schmolzen und, mit Natrium erhitzt, eine Schmelze gaben, die mit Nitroprussidnatrium keine Reaktion auf Schwefel zeigte. Die in Alkohol unlösliche Masse bestand fast nur aus reinem Schwefel. Auf diese Weise war also die Addition von Schwefel zu dem Tellurophenetol, welch letzteres ich bei allen meinen Versuchen dem schwerer darzustellenden Telluroanisol vorzog, nicht geglückt, da die gelben bei 64° schmelzenden Krystalle sich als Ausgangsmaterial erwiesen. Bei einem zweiten Versuch wurden die berechneten Mengen Schwefel und Tellurophenetol im Ölbade auf 90° C., eine den Schmelzpunkt des Tellurophenetols wenig übersteigende Temperatur, mehrere Stunden erhitzt. Die

erkaltete Masse wurde aus heissem Alkohol, worin sie sich aber nur teilweise löste, umkrystallisiert und ergab wiederum das Ausgangsmaterial. Einen ebenso negativen Erfolg hatte das Erhitzen im Rohr auf 200° C. einer genau berechneten Menge Schwefel und Tellurophenetol.

Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Dichlortellurophenoläther.

Nach den oben beschriebenen negativ verlaufenden Versuchen der Addition des Schwefels an die Tellurophenoläther suchte ich, durch Substitution zum Ziele zu kommen. Ich ging hierbei von dem Dichlortellurophenetol aus. Es konnte der Theorie nach folgende Umsetzung stattfinden:

$$Te\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4OC_2H_5)_2\end{matrix} + \begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\!\!>S$$

$$= Te\begin{matrix}S+\\(C_6H_4OC_2H_5)_2\end{matrix} + 2NH_4Cl.$$

Ich gab 10 g Dichlortellurophenetol zu circa 100 g absolutem Alkohol, in dem es sich nur teilweise löste. Dann setzte ich ungefähr 100 g gelbes Schwefelammonium zu und erhitzte das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade. Hierbei ging nun fast sämtliches Dichlortellurophenetol in Lösung. Die filtrierte Lösung verdampfte ich vorsichtig zur Trockne. Es blieb eine rotbraune, amorphe Masse zurück, die sich zum Teil in Alkohol löste. Aus der concentrierten alkoholischen Lösung schieden sich schon nach kurzer Zeit eine grosse Menge schöner, glänzender Nädelchen von braunroter Farbe aus. Dieselben wurden nach dem Abfiltrieren der Mutterlauge und Abwaschen mit verdünntem Alkohol im

Exsikkator getrocknet. Die Kryställchen zeigten die charakteristische Flammenfärbung des Tellurs, dagegen nicht die der Halogene. Mit Nitroprussidnatrium liess sich die Anwesenheit von Schwefel nachweisen. Bei der Analyse wurde zur Bestimmung von Schwefel und Tellur nach den Angaben von Rose-Finkener verfahren, die jedoch nur bei sehr genauem Arbeiten zu brauchbaren Resultaten führten.

Nach den Angaben dieser beiden Autoren wird die Verbindung zuerst behufs Zerstörung der organischen Substanz mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhitzt. Der mit Wasser verdünnte Inhalt der Röhre wird zweimal zur Trockene verdampft, um den letzten Rest der Salpetersäure zu entfernen, und dann der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. Die durch die Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure wird durch Chlorbaryum gefällt und der Schwefel als Baryumsulfat bestimmt. Das Filtrat des Baryumsulfat-Niederschlages wird darauf durch Schwefelsäure von dem Chlorbaryum befreit und dann aus dem Filtrat, wie schon früher genauer angegeben, das Tellur durch schweflige Säure ausgefällt.

Analyse:

Bei der Fällung mit Chlorbaryum und der darauf folgenden Fällung mit schwefliger Säure ergaben

I. 0,2715 g Substanz 0,4812 $BaSO_4$, entsprechend 0,0660 g Schwefel = 24,30 % S und 0,1024 g Tellur, entsprechend 37,71 % Tellur.

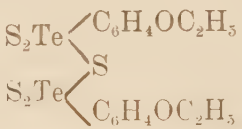
II. 0,2062 g Substanz ergaben 0,3624 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0497 g Schwefel = 24.10 % S und 0,0782 g Te, entsprechend 37,92 % Tellur.

Mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,1452 g Substanz 0,1556 g Kohlensäure und 0,0390 g Wasser, entsprechend 2,96 % H und 29,20 % C.

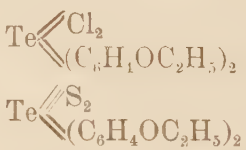
Vergleicht man jetzt die theoretischen und die gefundenen Werte, so ergeben sich grosse Differenzen:

Berechnet:	Gefunden:	
für $TeSC_{16}H_{18}O_2$	I.	II.
S= 8,02 %	24,30 %	24,10 %
C=48,12 %	29,20 %	
Te=31,32 %	37,71 %	37,92 %
H= 4,51 %	2,96 %.	

Aus diesen Zahlen ist nun klar ersichtlich, dass die gefundene Verbindung nicht die Zusammensetzung $Te\overset{=S}{\underset{=(C_6H_4OC_2H_5)_2}{}}$ haben kann. Die gefundenen Zahlen stimmen überein mit folgender Constitutionsformel:

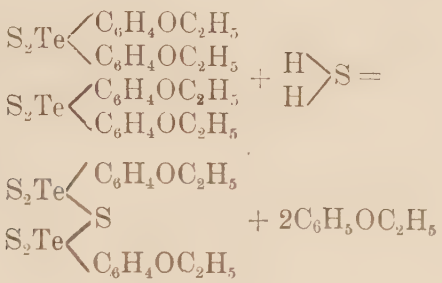


Man kann sich diese Verbindung entstanden denken, indem man bei der Reaktion zwei Phasen annimmt. Zuerst wirkt gelbes Schwefelammon $(NH_4)_2S_2$ auf das Dichlortellurophenetol in folgender Weise ein:



Auf zwei zusammentretende Moleküle dieser Verbindung wirkt jetzt der durch die Erwärmung frei werdende Schwefelwasserstoff ein. Aus je einem Molekül tritt nun ein Molekül Phenetol aus. Die

beiden dadurch frei werdenden Bindungen werden durch ein Schwefelatom ersetzt:



Es hat sich also auf diese Weise ein Ditellurophenetylpentasulfid gebildet.

Ein Vergleich der nach dieser Formel berechneten Prozentzahlen der einzelnen Elemente mit den gefundenen ergiebt folgendes Resultat:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Te=38,34 %	37,71 %	37,92 %
S=24,54 %	24,30 %	24,10 %
C=29,44 %	29,20 %	
H= 2,76 %	2,96 %.	

Ditellurophenetylpentasulfid.

Diese Verbindung bildet leichte seidenglänzende, rotbraune Krystallnädelchen mit dem Schmelzpunkt 92° C., die in Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol leicht löslich sind und von Natronlauge, nicht aber von Säuren und Wasser aufgenommen werden.

Bei den zahlreichen Versuchen, die ich mit dieser Schwefelverbindung anstellte, machte ich die eigen-

tümliche Beobachtung, dass die Reaktionsprodukte des gelben Schwefelammonium mit Dichlortellurophenetol nicht immer die gleichen seien. So erhielt ich Verbindungen, die bei 96°, 98°, 102° und 114° C. schmolzen, die sonst aber dem bei 92° C. schmelzenden Produkt durchaus ähnlich erschienen. So schwankte auch bei den Analysen die Prozentzahl der einzelnen Elemente der verschiedenen Verbindungen in der Weise, dass vom Kohlenstoff zu viel, vom Schwefel aber in bald höherem, bald geringerem Masse zu wenig gefunden wurde.

Bei einem Darstellungsversuch dieser Schwefelverbindung verfuhr ich auf folgende Weise. 10 g Dichlortellurophenetol, 200 g absoluten Alkohol und 50 g gelbes Schwefelammonium erhitzte ich in einem Kolben auf dem Dampfbade, bis Lösung eingetreten war. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit krystallisierte ich die zurückbleibende rotbraune Masse aus verdünntem Alkohol um. Die jetzt erhaltenen Nädelchen hatten den Schmelzpunkt 114° C. Ich unterzog dieselben der Analyse.

Analyse:

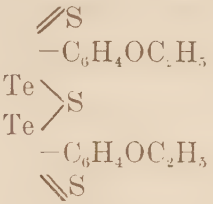
I. Bei der Tellurbestimmung ergaben 0,1284 g Substanz 0,0542 g Tellur, entsprechend 42,21 % Tellur und 0,1564 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0214 g Schwefel = 16,66 % S.

II. 0,1405 g Substanz ergaben 0,0593 g Tellur, entsprechend 42,20 % Te und 0,1728 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0237 g Schwefel = 16,86 % S.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten 0,2976 g Substanz 0,3540 g Kohlensäure, entsprechend 32,42 % C. und 0,0890 g Wasser, entsprechend 3,29 % H.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Te=42,51 %	42,21 %	42,20 %
S=16,32 %	16,66 %	16,86 %
C=32,65 %	32,42 %	
H= 3,06 %	3,29 %.	

Obige berechnete Zahlen stimmen mit den gefundenen fast vollständig überein und sind die Prozentzahlen folgender Verbindung



Es scheint hiermit bewiesen zu sein, dass die Polysulfidbildung erst bei grossem Überschuss von gelbem Schwefelammonium und auch dann erst bei stärkerem Erhitzen eintritt, während die verschiedenen bei 98 ° C., 102 ° C. u. s. w. schmelzenden Körper, deren Prozentgehalt zwischen dem der vorher angeführten bei 92 ° C. und bei 114 ° C. schmelzenden Verbindungen liegt, aller Wahrscheinlichkeit nach schwer von einander zu trennende mechanische Gemenge der letzteren sind.

Einwirkung von farblosem Schwefelammonium auf Dichlortellurophenoläther.

Ditellurophenetyltrisulfid.

Das vorher beschriebene, durch vorsichtiges Erwärmen des Dichlortellurophenetols mit gelbem

Schwefelammonium hergestellte Ditellurophenetyltrisulfid musste sich nun wohl besser und sicherer durch farbloses, frisch bereitetes Schwefelammonium herstellen lassen. Ich stellte durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige Ammoniakflüssigkeit farbloses Schwefelammonium dar und liess dasselbe, wie vorher beschrieben, sofort auf Dichlortellurophenetol einwirken. Indem ich sowohl beim Auflösen, wie auch beim Eindampfen die grösste Vorsicht walten liess, erhielt ich wiederum eine dunkelrote Masse, aus der ich durch zweimaliges Umkrystallisieren rotbraune, bei 114° C. schmelzende Nädelchen bekam.

Analyse:

I. 0,2437 g Substanz ergaben bei der Fällung mit Chlorbaryum 0,2962 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0406 g Schwefel = 16,65 % S, und bei der Fällung mit schwefliger Säure 0,1037 g Tellur, entsprechend 42,55 % Te.

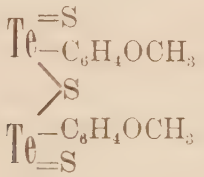
II. 0,2032 g Substanz ergaben bei der Fällung mit Chlorbarium 0,2463 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0338 g Schwefel = 16,63 % S, und bei der Fällung mit schwefliger Säure 0,0857 g Tellur, entsprechend 42,17 % Te.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat gaben 0,1842 g Substanz 0,2196 g Kohlensäure, entsprechend 32,46 % Kohlenstoff und 0,0562 g Wasser, entsprechend 3,36 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Te=42,51 %	42,55 %	42,17 %
S=16,32 %	16,65 %	16,63 %
C=32,65 %	32,46 %	
H= 3,06 %	3,36 %	

Es war demnach diese Verbindung das Ditellurophenetyltrisulfid, das sowohl durch gelbes, wie auch durch farbloses Schwefelammonium erhalten wurde. Letztere Methode ist aber vorzuziehen, da sie allein die reine Verbindung ergiebt, während bei der Anwendung von gelbem Schwefelammonium sehr leicht durch Polysulfidbildung Complikationen eintreten können. Daher wurde die letztere Methode auch zu der Darstellung der folgenden Verbindung angewendet.

Ditelluroanisyltrisulfid.



Diese Verbindung wird analog der Phenetolverbindung dargestellt. 10 g Dichlortelluroanisol wurden mit circa 100 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade unter langsamem Zusatz von frisch dargestelltem farblosen Schwefelammonium bis zur Lösung erwärmt. Die noch warme Lösung wurde filtriert und auf einem schwach angewärmten Wasserbade vorsichtig verdampft. Den letzten Rest der Flüssigkeit liess ich an der Luft verdunsten und krystallisierte die feste rote Masse zweimal aus verdünntem Alkohol um. Die dunkelroten feinen, leichten Nädelchen, die am Kupferdraht keine Halogenreaktion ergaben, mit metallischem Natrium aber geschmolzen, die charakteristische Farbenreaktion auf Schwefel zeigten, wurden auf Thonplatten getrocknet und der Analyse unterworfen.

Analyse:

I. 0,2842 g Substanz ergaben 0,3721 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0497 g Schwefel = 17,49 % S und 0,1259 g Tellur, entsprechend 44,29 % Te.

II. 0,2143 g Substanz ergaben 0,2719 g $BaSO_4$, entsprechend 0,03734 g Schwefel = 17,40 % S und 0,0950 g Te entsprechend 44,33 % Tellur.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten 0,1105 g Substanz = 0,1212 g Kohlensäure, entsprechend 29.86 % Kohlenstoff und 0,0291 g Wasser, entsprechend 2,89 % Wasserstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Te=44,64 %	44,29 %	44,33 %
S=17,14 %	17,49 %	17,40 %
C=30,00 %	29,86 %	
H= 2,50 %	2,89 %.	

Demnach ist die Verbindung ein Ditelluroanisyltrisulfid. Die Reaktion hat also analog der Phenetolverbindung auf folgende Weise stattgefunden:

I. $Cl_2Te(C_6H_4OCH_3)_2 + (NH_4)_2S$
$= STe(C_6H_4OCH_3)_2 + 2NH_4Cl$

II. $STe(C_6H_4OCH_3)_2 + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S$
$STe(C_6H_4CNH_3)_2$

$$= \begin{matrix} STe \diagup C_6H_4OCH_3 \\ \quad\quad\quad S \\ STe \diagdown C_6H_4OCH_3 \end{matrix} + 2C_6H_5OCH_3.$$

Diese Verbindung ist ganz ähnlich der Phenetolverbindung, nur von dunklerer Farbe und schmilzt bei 61 ° C.

Bestimmung der Constitution der Dichlortellurophenoläther.

Nehmen wir als Typus der Dichlortellurophenoläther das Dichlortellurophenetol $Te{=}Cl_2{=}(C_6H_4OC_2H_5)_2$, so sehen wir, dass in ihm ein vierwertiges Telluratom vorhanden ist. Vier einwertige Elemente resp. diesen gleichwertige Radikale sind mit dem vierwertigen Tellur zu der oben genannten Verbindung zusammengetreten. Gehen wir bei unseren Betrachtungen vom Phenetol aus, so wissen wir, dass in ihm als einem Äther des Phenols statt einer Hydroxylgruppe eine Äthoxylgruppe im Benzolkern vorhanden ist. Tritt nun Tellurtetrachlorid mit Phenetol zusammen, so wird ein Wasserstoffatom des Benzolkerns eliminiert. Dieses tritt in Gemeinschaft mit einem Chloratom des Tetrachlorides als Salzsäuregas aus. Der Ersatz eines Chloratoms durch einen Phenetylrest kann theoretisch viermal stattfinden. Auf Grund der Analyse ist es aber nur möglich zwei Chloratome zu ersetzen, während die beiden anderen sich auf keine Weise substituieren lassen. Die Bindung des Tellurs an den Benzolkern kann zu der Methoxyl- resp. Äthoxylgruppe in Ortho-, Meta- und Para-Stellung erfolgen.

Nachfolgende Versuche sollen über diese Verhältnisse Aufschluss geben.

Ein Molekül Dichlortellurophenetol wurde mit vier Atomen Brom im Rohr auf circa 180° C. erhitzt. Es konnte theoretisch eine Umsetzung in folgender Weise stattfinden:

$$Te\begin{matrix}Cl_2\\(C_6H_4OC_2H_5)_2\end{matrix} + 2Br_2 = Te\begin{matrix}Cl_2\\Br_2\end{matrix} + 2C_6H_4BrOC_2H_5$$

$$\left[2Te\begin{matrix}Cl_2\\Br_2\end{matrix} = TeCl_4 + TeBr_4\right]$$

Etwa gebildetes Bromphenetol konnte dann isoliert und als Ortho-, Meta- oder Para-Brom-

phenetol an seinen Eigenschaften erkannt werden. Eine Umsetzung in diesem Sinne fand nicht statt. Nach dem Öffnen des Rohres, während dessen sich eine starke Gasentwickelung bemerkbar machte, wurde der Inhalt mit Äther aus dem Rohre gespült. Nach dem Filtrieren der ätherischen Flüssigkeit hinterblieb ein schwarzer Rückstand, der, mit Alkohol und Äther gewaschen, eine glänzende schwarze, krystallinische Masse bildete. Es erwies sich diese als reines elementares Tellur. Nach dem Verdunsten des Filtrats hinterblieb eine geringe Menge einer gelblichen, öligen Flüssigkeit, die neben organischer Substanz noch die charakteristische Flammenreaktion auf Halogen zeigte. Eine Brombestimmung lieferte kein auf Bromphenetol passendes Resultat. Wahrscheinlich war durch Eintritt einer grösseren Menge Brom in das Phenetol eine gänzliche Zerstörung des Dichlortellurophenetols eingetreten.

Bei einem zweiten Versuch erhitzte ich ungefähr 10 g Dichlortellurophenetol für sich in geschlossenem Rohre auf ungefähr 200° C. Die zu erwartende Reaktion war folgende:

$$\mathrm{Te}\overset{=\mathrm{Cl_2}}{\underset{=(\mathrm{C_6H_4OC_2H_5})_2}{}} = \mathrm{Te} + 2\mathrm{C_6H_4ClOC_2H_5},$$

also eine einfache Spaltung des Moleküls in elementares Tellur und Chlorphenetol. Nach dem Öffnen des Rohres, bei dem wahrscheinlich durch Eintritt von Nebenreaktion Druck konstatiert werden konnte, spülte ich das ganze Reaktionsprodukt mit Wasser in einen grösseren Kolben. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit trieb ich etwa gebildetes Chlorphenetol mit Wasserdämpfen über. Nach dem Ausschütteln mit Äther erhielt ich nach dem Verdunsten desselben eine sehr geringe Menge einer öligen Flüssigkeit. Ich unterwarf dieses Öl der

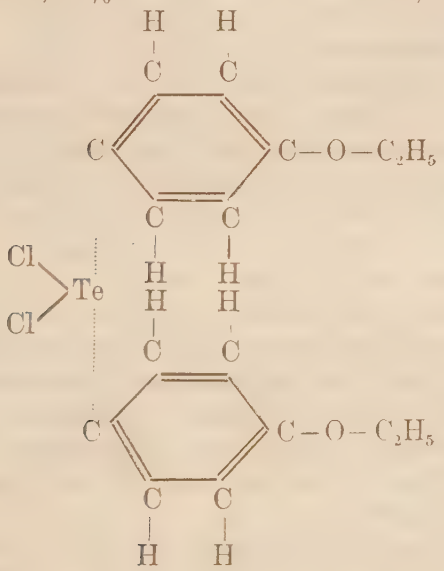
fraktionierten Destillation und fing den bei 212° bis 215° C. siedenden Anteil für sich auf. Durch die Chlorbestimmung und den Siedepunkt wurde die Flüssigkeit als Para-Chlorphenetol, das schon Autenrieth[1]) dargestellt hatte, identificiert.

Die auf einem Filter gesammelten kleinen schwarzen, metallglänzenden Kryställchen erwiesen sich als reines Tellur. Es war also hiermit nachgewiesen, dass das Chlor den vom Tellur innegehabten Platz eingenommen hatte und zur Äthoxylgruppe in Parastellung stand. Daraus folgt demnach, dass auch die Bindung des Tellurs in Parastellung zur Methoxyl- resp. Äthoxylgruppe sich befindet.

Chlorbestimmung:

0,1842 g Substanz ergaben 0,1700 g Chlorsilber, entsprechend 0,0420 g Chlor = 22,80 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl=22,68 %	22,80 %.



[1]) Ber. XXVIII, IV 612.

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Thiophenol und Thiophenetol.

Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenol und Phenetol hatte Rust zwei Verbindungen erhalten, von denen die erste durch einfache Addition

$$TeCl_4 + 2C_6H_5OH = TeCl_4 2C_6H_5OH,$$

die zweite aber durch Substitution unter Austritt von Salzsäure sich bildete.

Ich studierte nun die Einwirkung der analogen Schwefelverbindungen auf Tellurtetrachlorid, konnte aber zu keinem positiven Resultat kommen, da die Reaktion immer mit der Abscheidung von Tellur ihren Abschluss fand.

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Thiophenol.

Ich löste ein Molekül Tetrachlorid in Äther und setzte zu der Lösung zwei Moleküle Thiophenol. Fast augenblicklich wurde die farblose Lösung unter Tellurausscheidung schwarz. Nach mehreren negativen Versuchen löste ich das Tellur in der fünfzigfachen Menge Äther und setzte unter Kühlen mit Eiswasser zwei Moleküle Thiophenol, gleichfalls mit der fünfzigfachen Menge Äther verdünnt, hinzu. Die Lösung blieb klar und behielt ihre hellgelbe Farbe. Dann erhitzte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis sie eben anfing, sich dunkler zu färben. Nach dem Erkalten sog ich den Äther im Absaugeexsikkator ab und erhielt weisse Nadeln, die aber bald grau und dann schwarz wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren blieben die Nadeln farblos, zeigten jedoch am Platindraht die Abwesenheit von Tellur, sowie auch am Kupferdraht die des Halogens an.

Die Krystalle schmolzen bei 60°—61° C. und erwiesen sich als Phenyldisulfid. Das Tellurtetra-

chlorid hatte demnach unter Abgabe von Chlor dem Thiophenol Wasserstoff entzogen:

$$2C_6H_5SH + Cl_2 = (C_6H_5)_2S_2 + 2HCl.$$

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Thiophenetol.

Zwei Moleküle Thiophenetol, das ich durch Erhitzen von Thiophenolnatrium mit Jodäthyl im Rohr als gelbe Flüssigkeit erhalten hatte, setzte ich zu einem Molekül Tellurtetrachlorid in ätherischer Lösung und stellte die klar bleibende Flüssigkeit, durch ein Chlorcalciumrohr vor dem Eintreten feuchter Luft geschützt, bei Seite. Auch nach mehreren Wochen fand keine Ausscheidung von Kryställchen statt. Nach dem Absaugen des Äthers hinterblieb eine schmierige Masse, die nicht fest wurde und sich sehr bald unter Abscheidung von Tellur schwärzte. Auch in stark mit Äther verdünnten Lösungen fand bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade stets schon nach kurzer Zeit Zersetzung unter Ausscheidung von metallischem Tellur statt. Es war hiermit erwiesen, dass die Thiophenoläther schwerer als die Phenoläther auf Tellurtetrachlorid einwirken, wenn die Reaktion aber einmal eingeleitet ist, sich sofort unter vollständigem Zerfall des Moleküls zersetzen. —

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Ketone.

Rust hatte durch Einwirkung von zwei Molekülen Acetophenon auf ein Molekül des in etwas Äther gelösten Tellurtetrachlorids feine weisse Nädelchen erhalten, die sich durch die Analyse als Dichlortelluroacetophenon erwiesen. Ein Versuch, dieses Dichlortelluroketon analog den Dichlortellurophenoläthern zu reducieren, misslang, da diese Verbindung weder in Benzol, noch in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff löslich war, mit Chloroform aber in Lösung gebracht, durch Zinkstaub nicht umgesetzt wurde.

Neben dieser Verbindung hatte Rust noch durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf p. Anisylmethylketon und auf p. Tolylmethylketon zwei Verbindungen erhalten, die bei 190° resp. 206° C. schmolzen und im wesentlichen dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften hatten. Die Dichlortellurketone, sowohl die von Rust angegebenen, wie auch die später zu beschreibenden, von mir dargestellten, haben im Allgemeinen folgende charakteristische Eigenschaften. Sie sind in Äther, Benzol und Alkohol unlöslich. So erhielt ich einige von ihnen, indem ich eine ätherische Lösung des Tellurtetrachlorids zu einer ebensolchen des Ketons setzte, die Flüssigkeit im Exsikkator schnell absog und den in wenig Chloroform gelösten Rückstand mit wasserfreiem Äther ausfällte. Alle bilden weisse Nädelchen und schmelzen oft unter Abscheidung von Tellur sehr hoch. Rust giebt an, dass er bei der Behandlung des Dichlortelluro-

acetophenons mit verdünnter Natronlauge oder mit feuchtem Silberoxyd ein dem Dihydroxyltellurophenetol entsprechendes Dihydroxyltelluroacetophenon erhalten hätte. Nach vielen diesbezüglichen Versuchen kam ich zu der Überzeugung, dass eine Umsetzung in dieser Weise nicht stattfindet. Eine kleine Menge des Chlorketons schüttelte ich in einem Kölbchen, das ich, um jede Erwärmung zu vermeiden, mit Eis kühlte, mit Wasser, dem ich vorher einige Tropfen Natronlauge zugesetzt hatte. Nachdem sich das Chlorketon gelöst hatte, filtrierte ich die Flüssigkeit und versetzte sie vorsichtig mit verdünnter Essigsäure. Die ausgefällte weisse Masse trocknete ich nach dem Auswaschen mit Alkohol auf Thonplatten im Exsikkator. Das Produkt zeigte sich vollständig frei von organischer Substanz und erwies sich als reines Tellurdioxyd. Das Filtrat schüttelte ich mit Äther und liess letzteren auf einem Uhrglase verdunsten. Dem Rückstande setzte ich Phenylhydrazin und verdünnte Essigsäure zu. Bei längerem Reiben mit einem Glasstabe bildeten sich gelbe Nädelchen, die, auf Thonplatten getrocknet, den Schmelzpunkt des Acetophenonphenylhydrazons 105° C. zeigten. Das Dichlortelluroacetophenon hatte sich demnach durch Wasser in Acetophenon und Tellurdioxyd gespalten:

$$Te\begin{matrix}Cl_2\\ C_6H_5COCH_2\end{matrix} + 2H_2O = TeO_2 + 2C_6H_5COCH_3 + 2HCl.$$

Von anderen, allen Dichlortellurketonen zukommenden Eigenschaften sind noch die Löslichkeit in Säuren und Alkalien zu erwähnen.

Rust hatte, um festzustellen, ob das Tellur im Dichlortelluroacetophenon an den Kohlenstoff der Methyl- oder Phenylgruppe gebunden ist, unter denselben Bedingungen auf Benzophenon Tellurtetrachlorid einwirken lassen. Es gelang ihm nicht

eine dem Dichlortelluroacetophenon entsprechende Benzophenonverbindung zu erhalten. Das Tellur muss demnach an den Kohlenstoff des aliphatischen Restes gebunden sein. Bei einem Versuch mit Propiophenon konnte kein Resultat erzielt werden. Es scheint daher die Anwesenheit einer der Carbonylgruppe benachbarten Methylgruppe nötig zu sein, um mit dem Tetrachlorid in Reaktion zu treten. Alle Dichlortelluroketone sind nicht so beständig, wie die entsprechenden Dichlortellurophenoläther und die Tellurophenoläther. Die aus Chloroform umkrystallisierten, erst farblosen Nädelchen werden mit der Zeit grau, wahrscheinlich unter Abscheidung von metallischem Tellur. In nachstehenden Ausführungen gestatte ich mir, die Darstellung einiger Dichlortelluroketone anzugeben.

Dichlortelluro-para-Phenetylmethylketon.

$$Te\begin{matrix}Cl_2\\(CH_2COC_6H_4OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung musste ich von dem Phenetylmethylketon[1]) ausgehen. Man erhält diese Verbindung nach Friedel-Krafts aus Phenetol und Acetylchlorid. Da bei der Darstellung dieser Verbindung ein in Alkohol unlösliches Nebenprodukt entsteht, so muss das Reaktionsgemisch mit Alkohol versetzt werden. Nach dem Abfiltrieren dieser in Alkohol unlöslichen Nebenverbindung wird das Filtrat fraktioniert destilliert. Bei 260° C. geht das reine Phenetylmethylketon über und erstarrt zu farblosen, bei 60°—61° C. schmelzenden, sechsseitigen Tafeln.

Zwei Moleküle dieser Verbindung werden, in Äther gelöst, mit einem Molekül Tellurtetrachlorid, gleichfalls in ätherischer Lösung, in einem kleinen

[1]) Ber. XXIII, 1205.

Kölbchen, das mit einem Chlorcalciumrohr gegen den Eintritt feuchter Luft geschützt war, bei Seite gestellt. Als auch nach längerer Zeit sich keine Ausscheidung von Krystallen bemerkbar machte, wurde der Äther verdampft und die zurückbleibende rote Masse im Exsikkator getrocknet. Vollständig erhärtet, wurde letztere in Chloroform gelöst und dann wasserfreier Äther hinzugesetzt. Schon nach kurzer Zeit begann in der roten Flüssigkeit die Ausscheidung von kleinen weissen Nädelchen. Die von der Mutterlauge befreiten, mit Äther abgewaschenen Kryställchen wurden nach dem Trocknen auf Thonplatten analysiert.

Analyse:

Bei der Verbrennung im Rohr mit Bleichromat gaben 0,1893 g Substanz 0,3177 g Kohlensäure, entsprechend 45,74 % Kohlenstoff und 0,0761 g Wasser, entsprechend 4,43 % Wasserstoff.

Bei der Chlorbestimmung gaben 0,0851 g Substanz 0,0485 g Chlorsilber, entsprechend 0,0119 g Chlor = 13,98 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl=13,60 %	13,98 %
C=45,97 %	45,74 %
H= 4,21 %	4,43 %.

Dichlortelluro-p-Phenetylmethylketon bildet rein weisse, in Chloroform, Säuren und Alkalien lösliche, in Alkohol, Äther und Benzol unlösliche Nädelchen, die sich bei 184° C. schwarz färben und bei 212° bis 213° C. unter Aufschäumen schmelzen.

Dichlortelluro-meta-Xylylmethylketon.

$$Te\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ =(CH_2COC_6H_3\diagdown\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix})_2\end{matrix}$$

Das Methyl-m-Xylylketon wird aus m-Xylol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid nach Friedel-

Krafts dargestellt und bildet ein nach Pfeffermünze riechendes Öl, das bei 227 °—228 ° C. überdestilliert. Behufs Darstellung des Dichlortelluro-m-Xylylketons setzte ich zwei Moleküle des Ketons zu einem Molekül des in Äther gelösten Tellurtetrachlorids und erwärmte die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Verdunsten des Äthers löste ich den graugrünen Rückstand in Chloroform und setzte eine grössere Menge Äther zu. Sofort begann die Ausscheidung weisser Nädelchen, die ich auf einem Filter sammelte und nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen auf Thonplatten aus Chloroform umkrystallisierte.

Analyse:

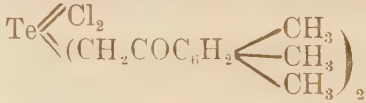
Bei der Verbrennung im Rohr mit Bleichromat gaben 0,0894 g Substanz 0,1596 g Kohlensäure, entsprechend 48,65 % C. und 0,0382 g Wasser, entsprechend 4,69 % H.

Bei der Chlorbestimmung gaben 0,2114 g Substanz 0,1250 g Chlorsilber, entsprechend 0,0309 g Chlor = 14,61 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl=14,49 %	14,61 %
C=48,97 %	48,65 %
H= 4,48 %	4,68 %.

Dichlortelluro - m - Xylylmethylketon bildet glänzend weisse Krystallnädelchen. Dieselben sind in Alkohol, Äther und Benzol unlöslich, lösen sich aber leicht in Säuren, Alkalien und Chloroform. Sie schmelzen bei 186 ° C.

Dichlortelluropseudocumylmethylketon.



Methylpseudocumylketon wird aus Pseudocumol mit Acetylchlorid gewonnen. Bei der fraktionierten

Destillation wird das Produkt, welches zwischen 246 °—247 ° C. übergeht, gesondert aufgefangen und mit Eiswasser gekühlt. Sofort erstarrt es zu weissen, bei 10 ° C. schmelzenden Prismen. Zwei Moleküle dieser Verbindung werden in Äther gelöst, ein Molekül Tellurtetrachlorid zugesetzt und das Produkt auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit wurde wasserfreier Äther zugesetzt. Sofort begann die Ausscheidung weisser Kryställchen, die bald die ganze ätherische Flüssigkeit durchsetzten. Die Ausbeute dieses Ketons war relativ eine sehr gute. Der Äther wurde abfiltriert und die mit Äther gut gewaschenen Kryställchen aus Chloroform umkrystallisiert.

Analyse:

Bei der Verbrennung mit Bleichromat gaben 0,4329 g Substanz 0,8064 g Kohlensäure, entsprechend 50,79 % C. und 0,2014 g Wasser, entsprechend 5,15 % H.

Bei der Chlorbestimmung gaben 0,1654 g Substanz 0,0937 g Chlorsilber, entsprechend 0,0231 g Chlor = 13,95 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl=13,70 %	13,95 %
H= 5,02 %	5,15 %
C=50,96 %	50,79 %.

Das Dichlortelluropseudocumylmethylketon bildet glänzend weisse Nädelchen, die von Säuren, Alkalien und Chloroform aufgenommen werden. Benzol, Alkohol und Äther lösen dieselben nicht. Die Kryställchen schmelzen bei 188 ° C.

Dichlortelluro-α-Naphthylmethylketon.

$$Te\begin{matrix}Cl_2\\(CH_2COC_{10}H_7)_2\end{matrix}$$

Nach Beilstein stellt man das Methylnaphthylketon in der Weise dar, dass man Naphthalin

in Ligroin löst, Acetylchlorid zusetzt und allmählich Aluminiumchlorid in die Flüssigkeit einträgt. Nach dem Ausäthern und einer fraktionierten Destillation erhält man reines, bei 295°—296° C. übergehendes α-Methylnaphthylketon. Zwei Moleküle dieses Ketons setzte ich zu einem in Äther gelösten Molekül Tellurtetrachlorid und erwärmte kurze Zeit die Lösung auf dem Wasserbade. Dann liess ich den Äther verdunsten, nahm die zurückbleibende bräunliche Masse mit Chloroform auf, filtrierte die Lösung und setzte wasserfreien Äther zu. Nach einiger Zeit schieden sich Nädelchen aus, die, durch Abfiltrieren von dem Äther befreit, zweimal aus Chloroform umkrystallisiert wurden.

Analyse:

Bei der Verbrennung mit Bleichromat gaben 0,2431 g Substanz 0,4785 g Kohlensäure, entsprechend 53,68 % C. und 0,0811 g Wasser, entsprechend 3,70 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C=53,93 %	53,68 %
H= 3,37 %	3,70 %.

Dichlortelluro-α-Naphthylmethylketon bildet kleine, nicht ganz rein weisse Kryställchen. Dieselben zeigen dieselben Lösungsverhältnisse, wie die vorher beschriebenen Dichlortelluroketone und schmelzen bei 203°—204° C.

Dichlortelluroacetocumol.

$$Te{=}Cl_2 \\ {=}(CH_2COC_6H_4CH{<}{}^{CH_3}_{CH_3})_2$$

Zur Darstellung des p-Acetocumols, eines Isomeren des Methylpseudocumylketons, ging ich

von dem Cumol aus, das ich nach Friedel-Krafts mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid behandelte. Ich erhielt das reine p-Acetocumol als gelbe Flüssigkeit, indem ich bei der fraktionierten Destillation das bei 252°—254° C. übergehende Produkt auffing.

Zur Darstellung des Dichlortelluroacetocumols erhitzte ich zwei Moleküle dieser Verbindung mit einem Molekül Tellurtetrachlorid in ätherischer Lösung. Die grüne Flüssigkeit dampfte ich zur Trockne und setzte wasserfreien Äther zu. Schon nach kurzer Zeit fand die Ausscheidung zahlreicher weisser Nädelchen statt, die, mit Äther gewaschen, aus Chloroform umkrystallisiert wurden.

Analyse:

Bei der Verbrennung im Rohr mit Bleichromat lieferten 0,2420 g Substanz 0,4502 g Kohlensäure, entsprechend 50,74 % C. und 0,1167 g Wasser, entsprechend 5,35 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C=50,96 %	50,74 %
H= 5,02 %	5,35 %.

Dichloracetocumol bildet kleine weisse, glänzende Krystallnädelchen, die in Säuren, Alkalien und Chloroform löslich, in Benzol, Äther und Alkohol dagegen unlöslich sind. Die Nädelchen schmelzen bei 183° C.

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Ketosäureester und Diketone.

Um die Einwirkung dieser beiden letztgenannten Körperklassen auf Tellurtetrachlorid zu studieren, wurde je ein Vertreter, als Ketosäureester: Acetessigester, als Diketon: Benzil, teils in Äther gelöst,

teils unverdünnt mit demselben in gewohnter Weise behandelt. Die Versuche verliefen jedoch resultatlos.

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Acetessigester.

Zwei Moleküle Acetessigester wurden in einem kleinen Kölbchen mit einem Molekül Tellurtetrachlorid vereinigt und das Gemisch, vor Feuchtigkeit geschützt, bei Seite gestellt. Tellurtetrachlorid löst sich in dem Acetessigester mit brauner Farbe auf. Aus der Lösung schieden sich auch nach längerer Zeit keine Kryställchen aus. Die Lösung, im evakuierten Exsikkator verdunstet, giebt eine braune dünne, nicht fest werdende Schmiere. Erhitzt man eine Lösung von zwei Molekülen Acetessigester und einem Molekül Tellurtetrachlorid auf dem Dampfbade, so färbt sich die Lösung unter Entwickelung von Chlorwasserstoff bald schwarz. Es findet demnach eine Zersetzung des Moleküls unter Abscheidung von Tellur statt. Auch in stark mit Äther verdünnter Lösung fand in kurzer Zeit Tellurabscheidung statt, sobald man die Lösung auf dem Wasserbade erwärmte. —

Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Benzil.

Zwei Moleküle Benzil wurden in Äther gelöst und mit einem Molekül Tellurtetrachlorid versetzt. Die ätherische Lösung wurde in einem mit einem Chlorcalciumröhrchen versehenen Kölbchen längere Zeit sich selbst überlassen. In der Lösung wurde nicht die geringste Veränderung wahrgenommen. Auf dem Dampfbade erhitzt, resultierten nach dem Verdampfen des Äthers grosse sechsseitige Prismen, die, erst gelb, sich bald grau färbten. Nach mehr-

maligem Umkrystallisieren erhielt man sie reingelb. Der Schmelzpunkt war 94° C. Die nähere Untersuchung jedoch ergab, dass reines Benzil vorlag. Erwärmte man die vorerst schwarzen Krystalle mit etwas Wasser, so konnte man aus der abfiltrierten Lösung durch schweflige Säure metallisches Tellur ausfällen. Die einzelnen Benzilkrystalle waren demnach mit Tellurtetrachlorid verunreinigt, das, in Wasser gelöst, durch schweflige Säure zu Tellur reduciert wurde.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess, auszusprechen.